

94: 105053p **Poly(amide imide) coating materials for wire.** Hitachi Chemical Co., Ltd. Jpn. Kokai Tokkyo Koho 80,123,649 (Cl. C08L79/08), 24 Sep 1980, Appl. 79/30,181, 14 Mar 1979; 8 pp. Compns. of copolymers prep'd. from polyisocyanates having isocyanurate rings, arom. diisocyanates, polycarboxylic acids having acid anhydride-groups, and lactams in cresol and aminoplasts are useful as wire coating materials. Thus, a mixt. of 50% solids tris(3-isocyanatomethylphenyl)-s-triazinetrione soln. in xylene 37, diphenylmethane 4,4'-diisocyanate 113.3, trimellitic anhydride 96,  $\epsilon$ -caprolactam 36.6, and cresol 300 parts was heated 1.5 h at 210° to give a 30% solids copolymer (I) [76612-58-3] soln. A mixt. of benzoguanamine 37.4, 80% HCHO 30, and iso-BuOH 118.4 parts was heated to 130° and thinned with BuOH-xylene mixt. to give a 55% solids copolymer (II) [26160-89-4] soln. A 1-mm-diam. wire was passed through a 100:3 (solids) mixt. of I and II solns. and heated in a vertical 4.5-m oven at 300 (entrance) to 400° (exit) at 7.5 m/min to form a coating having softening temp. 370°, good flexibility, abrasion resistance 101 cycles (600 g load), and smooth surface.

94: 105054q **Electric insulators.** Sumitomo Electric Industries, Ltd. Jpn. Kokai Tokkyo Koho 80,33,566 (Cl. H01B3/30), 01 Sep 1980, Appl. 73/82,342, 20 Jul 1973; 20 pp. Elec. insulating coatings with excellent heat resistance were formed from poly(amide imides) from a cyclic dicarboxylic acid anhydride contg.  $\geq 1$  functional group for condensation or addn. reaction, a lactam, a non-arom. polycarboxylic acid optionally contg. an arom. polycarboxylic acid, and an org. polyisocyanate deriv. For example, trimellitic anhydride 96.1,  $\epsilon$ -caprolactam 56.6, adipic acid 73.1, 4,4'-diphenylmethane diisocyanate 250.3, and cresol 388 g were heated at 150-60° for 1 h and then at 210° for 15 h, dild. with 900 g cresol and 215 g solvent naphtha, and baked on Cu wire to give a 0.033 mm insulation [56124-47-1] with excellent surface smoothness and good heat and abrasion resistance.

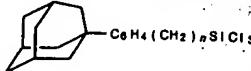
94: 105055r **Laminated plastics.** Toyobo Co., Ltd. Jpn. Kokai Tokkyo Koho 80,132,242 (Cl. B32B27/18), 14 Oct 1980, Appl. 79/39,595, 02 Apr 1979; 5 pp. Laminates having low gas and vapor permeability and good water resistance are prep'd. by coating thermoplastic resin films with aq. dispersions contg. poly(vinyl alc.) (I), silica, and a sol. Ti compnd. and drying. Thus, a 5% soln. of I (sapon. value >98.5 mol %) in 90:10 water-MeOH was mixed with a 5% silica dispersion prep'd. by dilg. Snowtex C with 80:20 water-MeOH at ratio 90:10 and with 5% methanolic titanium bis(acetylacetone) dibutylate (II) [16902-59-3] at ratio 95:5, coated on a biaxially drawn E 5100 [76688-71-6] (polyester) film treated with corona discharge, and dried at 140° for 10 min to prep. a film having coating thickness 2.5  $\mu$ , adhesion (by cellophane peeling test) 100/100, O permeability 3.2 cm<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>·24 h. atm (30°, dry), and no change after immersed in water at 90° for 10 min, compared with 3, 60/100, 4.9, and dissoln. and peeling of the coating, resp., for a film coated with a similar compn. contg. no II.

94: 105056s **Plastic laminates.** Toyobo Co., Ltd. Jpn. Kokai Tokkyo Koho 80,132,241 (Cl. B32B27/18), 14 Oct 1980, Appl. 79/39,594, 02 Apr 1979; 5 pp. Laminates having low gas and vapor permeability and good water resistance are prep'd. by coating thermoplastic resin films with aq. dispersions contg. poly(vinyl alc.) (I) and silica and drying. Thus, a soln. of 5% I (86-9 mol % sapon. value) in 60:40 water-MeOH and 5% Snowtex C were mixed at ratio 60:40, coated on a biaxially drawn E 5100 [76688-71-6] (polyester) film treated with corona discharge, and dried at 140° for 10 min to give a film having coating thickness 1.7  $\mu$ , adhesion (by cellophane tape peeling test) 80/100, O permeability 15.8 cm<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>·24 h. atm (30°, dry), and no change after immersed in water at 90° for 10 min, compared with 3, 10/100, 10.5, and dissoln. and peeling of the coating, resp., for a film coated with I.

94: 105057t **Photosensitive resin compositions.** Sumitomo Chemical Co., Ltd. Jpn. Kokai Tokkyo Koho 80,133,414 (Cl. C08F299/02), 17 Oct 1980, Appl. 79/41,656, 05 Apr 1979; 6 pp. A photosensitive resin compn. comprises (a) a compnd. obtained from an unsatd. epoxy ester, formed by reaction of an epoxy compd. ( $\geq 2$  epoxy groups per mol.) with 0.1-0.95 equiv (meth)acrylic acid, by reacting it with an amino compnd. with  $\geq 2$  active H (0.5-0.11 equiv per residual epoxy group), and further with an isocyanate compnd. with  $\geq 2$  NCO (0.05-0.7 equiv per OH group), (b) an unsatd. epoxy ester prep'd. from a compnd. contg. 1 epoxy group and acrylic (I) and/or methacrylic acid, (c) a OH- and/or ether-contg. acrylate or methacrylate monomer, and (d) a photosensitizer, such that  $a:b = 100:2-60$ ,  $(a+b):c = 80-30:20-70$ , and  $(a+b+c):d = 100:0.01-5$ . Thus, an epoxy acrylate (II) was prep'd. from cresyl glycidyl ether 656, I 288, PhCH<sub>2</sub>NMe<sub>2</sub> 1, and hydroquinone (III) 0.5 g at 120-30° for 150 min. An epoxy resin (Sumipoxy ELA-128, epoxy equiv. 190, prep'd. from bisphenol A and epichlorohydrin) 760, I 216, III 0.5, and Curazol 2MZ-CN 1 part were mixed and heated at 90-100° for 150 min, after which 84 parts PhNH<sub>2</sub> was added and heated for 100 min, and after making it into an 80% EtOAc soln., 100 parts Desmodur DX-100 (toluene diisocyanate-ether type urethane prepolymer) was added and mixed at 80° for 1 h to obtain another epoxy

acrylate (IV). To 60 parts IV, II 10, hydroxyethyl [868-77-9] 30, and benzoin iso-Pr ether [665-22-2] were added. The 100- $\mu$ -thick coating applied to plate hardened (to the touch) in 37 s when exposed to (70 W/cm<sup>2</sup>), and the cured coating had pencil adhesivity 100/100, and good bending strength. The varnish had good storage stability (at 50° for 1 wk).

94: 105058u **Polyorganosiloxane resins.** Novikov, B. I.; Popov, Yu. V.; Petrukhin, V. D.; Malovets, Son, V. V. (Volgograd Polytechnic Institute, USSR), (Cl. C08G77/06), 30 Sep 1980, Appl. 2,642,540 (11), From Otkrytiya, Izobret., Prom. Obraztzy, Tovarnye Znaki (36), 127. The hardness and heat resistance of coatings



from the title resins were increased by using as the products of hydrolysis of mixts. of methyltrichlorosilane, and adamantylphenylalkyltrichlorosilane (I, n = 0-2).

94: 105059v **Paints for electrical wiring and the production of electrical conductors.** Zamek, Otto Stephan; Pauze, Robert; Jablonski, Richard Julius (General Electric Co.), Offen. 3,018,673 (Cl. C09D5/25), 20 Nov 1980, US 4,218,18 May 1979; 14 pp. Wire enamels requiring no toxic solvents consist of polyester-polyimides [prep'd. from diamines, CO<sub>2</sub>H-contg. anhydrides, terephthalic acid or diam. alcs. with functionality  $\geq 3$ , glycols, and PhOCH<sub>2</sub>CH(Me)OH] (poly)alkylene glycol monoether or monoester solvents. Thus, polymer [76543-80-1] is prep'd. from tris(2-hydroxyethyl) isocyanurate 1066.9, trimellitic anhydride 746.2, CH<sub>3</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NR)<sub>2</sub> 387.5, HOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH 278.5, terephthalic acid 757.3, PhOCH<sub>2</sub>CH(Me)OH 574.9, and Ti(OPr-iso)<sub>4</sub> 6.02 g at 230° with H<sub>2</sub>O dild. A soln. (viscosity 1290 cSt) of this resin 700, phenolic resin 20, Ti(OPr-iso)<sub>4</sub> 14.9, Me(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>OH 456, and hydrocarbon (Solvesso 100) 151 g is coated on 18-gauge Cu wire at 160 m/min and tower temp. 482° in 7 passes to give a coating with cut-through temp. 395°.

94: 105060p **Coated lenses.** Matsushita Electric Industrial Co., Ltd. Jpn. Kokai Tokkyo Koho 80,139,870 (Cl. B05D3/06), 01 Nov 1980, Appl. 79/48,461, 18 Apr 1979; 2 pp. A lens (or plastic) roughly finished to a size smaller than that desired was placed in a mold of the dimension of finished lens, and a UV-curable resin was fed into the gap between the lens and the mold and cured to give a lens of a precision-finished dimension.

94: 105061q **Forming fluoropolymer coatings.** Tokyo Shinku Electric Co., Ltd. Jpn. Kokai Tokkyo Koho 80,139,869 (Cl. B05D1/36), 01 Nov 1980, Appl. 79/45,997, 17 Apr 1979; 3 pp. Fluoropolymer powder coatings were formed on a thin resin precoated on substrate. For example, a vacuum switch housing (ceramic or glass) was coated with a compn. from alicyclic epoxy resin 60, hardener 35-55, and accelerator 1-2 parts, sprayed with powd. fluoropolymer, heated at 120-30° to gel the epoxy resin, and then heated with a burner to fuse the fluoropolymer while the epoxy resin was decompd. The coating provides improved flashover resistance even under high humidity.

94: 105062r **Anticorrosive coating of galvanized iron and steel.** Toyo Kohan Co., Ltd., Tokyo Jpn. Kokai Tokkyo Koho 80,140,551 (Cl. B32B15/08), 04 Nov 1980, Appl. 79/48,973, 11 Apr 1979; 6 pp. Steel plates are galvanized to 1-60 g/m<sup>2</sup> coated with compns. of  $\leq 10 \mu$  Al or Zn powder or flakes 10-95,  $\leq 10 \mu$  Cu, Sn, Pb, Cu alloy, Sn alloy, or Pb alloy powder or flakes or powd. MoS<sub>2</sub>, WS<sub>2</sub>, or BN 0-30; and photocurable polymers 5-50 wt. % for rust prevention. Thus, a galvanized steel sheet (16 g/m<sup>2</sup> Zn by electroplating) was coated with a compn. of photocurable acrylic polymer contg. 2 wt. % benzoin-Et ether, 3- $\mu$ -diam. Zn powder 20, Al flakes (thickness 1  $\mu$ ), 3 SrCO<sub>3</sub>, and tetrahydrofurfuryl acrylates 5 parts to 10  $\mu$  and UV-irradiated to form a coating having salt water-spray resistance (time to form red rust on cross-cut parts)  $>500$  h, compared with  $<200$  h for a galvanized steel plate (122 g/m<sup>2</sup> Zn by melt coating).

94: 105063s **Protective coating of silver-plated articles.** Hamazawa Kogyo Co., Ltd. Jpn. Kokai Tokkyo Koho 80,137,959 (Cl. B32B17/10), 28 Oct 1980, Appl. 79/45,128, 13 Apr 1979; 4 pp. Substrates are Ag-plated, vacuum coated with inorg. compnds. having refractive index  $<1.4$ , and top coated with transparent resin to protect the Ag plating. Thus, a watch face was Ag-plated, vacuum coated with Mg fluoride to 1-1.5  $\mu$ , placed in a chamber of polycarbonate vapor to form a 0.5-0.8  $\mu$  coating, and heated in N<sub>2</sub> at 250-80°.

94: 105064t **Transfer printing of alumina- or silica-coated substrates.** Sumitomo Chemical Co., Ltd. Jpn. Kokai Tokkyo Koho 80,142,692 (Cl. B41M3/12), 07 Nov 1980, Appl. 79/51,642, 25 Apr 1979; 3 pp. Colloidal alumina- or colloidal silica-coated substrates are transfer printed, coated with water-sol. silane coupling agents, top coated with water-sol. melamine resins, and heated. Thus, a glass plate was coated with colloidal alumina, dried, and baked 1 h at 550° to form

Союз Советских  
Социалистических  
Республик



Государственный комитет  
СССР  
по делам изобретений  
и открытий

# О П И С А Н И Е ИЗОБРЕТЕНИЯ

## К АВТОРСКОМУ СВИДЕТЕЛЬСТВУ

(11) 767139

(61) Дополнительное к авт. свид-ву —

(22) Заявлено 11.07.78 (21) 2642540/23-05

с присоединением заявки № —

(23) Приоритет —

Опубликовано 30.09.80. Бюллетень № 36

Дата опубликования описания 30.09.80.

(51) М. Кл.<sup>3</sup>

С 08 Г 77/06

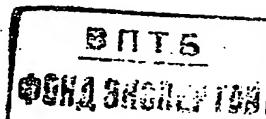
(53) УДК 678.84  
(088.8)

(72) Авторы  
изобретения

С. С. Новиков, Б. И. Но, Ю. В. Попов, В. Д. Петрухин,  
Г. В. Маловечко и В. В. Сон

(71) Заявитель

Волгоградский политехнический институт



## (54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ПОЛИОРГАНОСИЛОКСАНОВЫХ СМОЛ

Изобретение относится к области высокомолекулярных кремнийорганических соединений, а именно к полиоргансилоксановым смолам, которые содержат ариладамантовые группировки у атома кремния. Эти смолы могут быть использованы в качестве основы для лаковых покрытий с повышенной твердостью и теплостойкостью.

Известен способ получения полиметилсилоксановой смолы путем этерификации смеси метилтрихлорсилана и диметилдихлорсилана, взятых в соотношении 09-1,1:0,1-0,2 соответственно, бутиловым спиртом с последующим гидролизом образующихся аллоксисиланов [1].

Однако лаковые покрытия на основе этих смол имеют низкие твердость и стойкость к ультрафиолетовому облучению.

Известен также принятый за прототип способ получения полиоргансилоксановых смол этерификацией смеси метилтрихлорсилана, диметилдихлорсилана и адамантилпроизводного хлорсилана общей формулы,  $Ad[(CH_2)_2SiRC_1]_n$ .

где  $Ad$  — ,  $R = CH_3$ ,  $n = 1,2$ .

с последующим гидролизом полученного продукта, при этом метилтрихлорсилан и диметилдихлорсилан берут в соотношении 0,9-1,1:0,1-0,2, а содержание адамантилпроизводного хлорсилана в смеси составляет 1,8-59 мол.%. Лаковые покрытия на основе этих смол обладают удовлетворительной твердостью, хорошей водостойкостью и светостойкостью [2].

Однако теплостойкость и твердость этих покрытий недостаточна.

Цель изобретения — повышение твердости и теплостойкости лаковых покрытий на основе полиоргансилоксановых смол.

Указанная цель достигается благодаря тому, что при этерификации смеси метилтрихлорсилана, диметилдихлорсилана и адамантилпроизводного хлорсилана с последующим гидролизом полученного продукта в качестве адамантилпроизводного хлорсилана используют адамантил-1-арилтрихлорсилан общей формулы



где  $n = 0-2$ .

Для получения смолы используют смесь метилтрихлорсилана, диметилдихлорсилана и адамантил-1-арилтрихлорсилана, взятых в соотношении 9:1:1.

Введение фениладамантановой группировки в органическое обрамление у атома кремния приводит к увеличению теплостойкости и твердости лаковых покрытий на основе получаемых смол.

При мер 1. В реактор, снабженный мешалкой, термометром, капельной воронкой и обратным холодильником, помещают 18,9 г (0,256 моль) н-бутанола. Из капельной воронки вводят смесь органохлорсиланов, состоящую из 13,5 г (0,09 моль) метилтрихлорсилана, 1,3 г (0,01 моль) диметилдихлорсилана и 3,46 г (0,01 моль) адамантил-1-фенилтрихлорсилана в 60 мл толуола. По окончании прикальвания температуру реакции доводят до 60°C и перемешивают в течение 1 ч. Далее, полученный толуольный раствор органохлорбутоксисиланов, предварительно охладив до комнатной температуры, переливают в капельную воронку, а в освободившийся реактор заливают 18 г (1 моль) дистиллированной воды. Гидролиз ведут при комнатной температуре, перемешивая реакционную массу после полного смешения реагентов еще полчаса. Толуольный раствор продуктов гидролиза промывают горячей водой до нейтральной реакции и упаривают до сухого остатка 50-55%. После отгонки растворителя получают раствор полимера, который образует лаковые покрытия, высыхающие при 100°C в течение 2 ч.

При мер 2. По примеру 1 взаимодействием 16,6 г (0,224 моль) н-бутанола и смеси органохлорсиланов, содержащей 13,5 г (0,09 моль) метилтрихлорсилана, 1,3 г (0,01 моль) диметилдихлорсилана и 3,6 г (0,01 моль) адамантил-1-бензилтрихлорсилана, получают раствор смолы.

При мер 3. Получение смолы проводят аналогично примеру 1, взаимодействием смеси 13,5 г (0,09 моль) метилтрихлорсилана, 1,3 г (0,01 моль) диметилдихлорсилана, 3,74 г (0,01 моль) β-(п-адамантил-1-фенил) этилтрихлорсилана и 14,2 г (0,192 моль) н-бутанола.

В табл. 1 представлены весовые соотношения исходных реагентов.

В табл. 2 приведены результаты испытаний лаковых покрытий на основе смол по изобретению, а также на основе полиметилсилоксановой смолы, полученной по способу [1], и на основе смолы по прототипу.

Твердость покрытий определяли с помощью микротвердометра ПМТ-3.

Теплостойкость лаковых покрытий оценивали по растрескиванию после продолжительной экспозиции при 200°C.

Полиорганосилоксановые смолы по изобретению, модифицированные введением арил-адамантановых группировок в органическое обрамление у атома кремния, позволяют получать лаковые покрытия на их основе с более высокой твердостью и теплостойкостью, определенной по растрескиванию при длительной выдержке при высокой температуре, по сравнению с лаковыми покрытиями на основе известных смол, при этом покрытия обладают хорошей светостойкостью и водостойкостью.

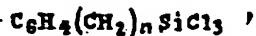
Таблица 1

Полиоргано- силоксановая смола по примеру	Исходные органосиланы, г					Толу- ол, мл	н-Бу- танол, г	Вода, г
	CH <sub>3</sub> SiCl <sub>3</sub>	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SiCl <sub>2</sub>	AdP-SiCl <sub>2</sub>	AdP-SiCl <sub>2</sub>	AdP-SiCl <sub>2</sub>			
1.	13,5	1,3	3,5	—	—	60	16,9	18
2	13,5	1,3	—	3,6	—	60	16,6	18
3	13,5	1,3	—	—	3,7	60	14,2	18

Таблица 2

Вид испытания	Лаковые покрытия на основе известных смол		Лаковые покрытия на основе смол по примеру		
	[1]	Прототип	1	2	3
Условие сушки,	160	100	100	100	100
°С/ч.	1	2	2	2	2
Твердость, кг/мм <sup>2</sup>	5,67	6,9	9,32	9,32	9,94
Теплостойкость при 200°С, ч	20–30	30–40	160	160	160
	Растрескивание	Незначительное потемнение			
Ультрафиолетовое облучение, ч	20–30	100	100	100	100
	Помутнение	Без изменений			
Водостойкость	200	200	200	200	200
		Без изменений			

**Ф о р м у л а изобретения**  
**Способ получения полиоргансилоксановых смол** этерификацией смеси метилтрихлорсилана, диметилдихлорсилана и адамантилпроизводного хлорсилана, взятых в соотношении 9:1:1 соответственно, с последующим гидролизом полученного продукта, отличаящийся тем, что, с целью повышения твердости и теплостойкости лаковых покрытий на их основе, в качестве адамантилпроизводного хлорсилана используют адамантил-1-арилтрихлорсилан общей формулы



40 где  $n = 0 - 2$ .

Источники информации,

принятые во внимание при экспертизе

1. Андрианов К. А. Полимеры с неорганическими главными цепями молекул. М., Изд. АН СССР, 1962, с. 213.
2. Авторское свидетельство СССР № 535322, кл. С 08 Г 77/06, 1976 (прототип).

Редактор А. Соловьев

Составитель В. Темниковский  
Техред М. Кузьма

Корректор Ю. Макаренко

Заказ 7129/21

Тираж 549

Подписьное

ВНИИПИ Государственного комитета СССР  
по делам изобретений и открытий  
113035, Москва, Ж-35, Раушская наб., д. 4/5

Филиал ПЦП "Патент", г. Ужгород, ул. Проектная, 4